



JURNAL REKAYASA PROSES

Research article / Vol. 14, No. 1, 2020, hlm. 47-59

Journal homepage: <http://journal.ugm.ac.id/jrekpros>

Kinetika Adsorpsi Mikro kapsul Kitosan Taut Silang Kalium Persulfat terhadap Zat Warna *Methyl Orange*

Endang Sulistyawati*, Wibiana Wulan Nandari, Arifa Rahma Nurchasanah, dan Kurnia Kumala Dewi

Program Studi Teknik Kimia, FTI, UPN "Veteran" Yogyakarta
Jl. SWK 104 (Lingkar Utara), Condongcatur, Yogyakarta – 55283

*Alamat korespondensi : endang.sulist@yahoo.co.id

([Submisi](#): 16 Oktober 2019; [Revisi](#): 12 Februari 2020; [Penerimaan](#): 29 Februari 2020)

ABSTRACT

Dyes, typically available in textile and paper industries, can cause an aesthetical issue in their wastewater stream even in its low concentration. Some colors are considered toxic to the environment and even carcinogenic. In that sense, the adsorption using chitosan, might be an alternative method offering better environmental quality by its capability for eliminating the dyes from the waste stream. This research was aimed to study the adsorption kinetics of methyl orange dyes in the presence of chitosan microcapsules, employing the measurement of concentration concerning time over several measured temperatures of 40, 50, and 60 °C. Chitosan microcapsules originated from abundantly available organic materials, have been synthesized by the support of potassium persulfate as a cross-linker through ionic gelation and solvent evaporation method. The microcapsules were subjected to Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) characterizations, while UV-Vis was utilized for observing dye concentration changes. The results showed that chitosan microcapsules had been successfully prepared with a deacetylation degree of 53.92 % and a grain diameter of 1246 µm. The adsorption adapted the chemisorption mechanism with endothermic behavior. Besides, its kinetics seemed to follow the Lagergren pseudo-second-order equation with the value of the kinetic constant suitable for the tested temperature, following the Arrhenius equation.

Keywords: *adsorption; chemisorption; chitosan; cross-linking; Lagergren; microcapsules; pseudo-second-order*

ABSTRAK

Zat pewarna yang banyak ditemukan di industri tekstil dan kertas, cenderung menyebabkan masalah estetika dalam aliran air limbah meskipun dalam jumlah rendah. Beberapa zat pewarna bersifat racun bagi lingkungan dan bahkan ada yang tergolong zat karsinogen. Adsorpsi, terutama dengan memanfaatkan kitosan, dapat digunakan sebagai metode

alternatif yang memberikan kualitas lingkungan yang lebih baik dalam menghilangkan zat warna dari aliran limbah. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika adsorpsi pewarna *metil oranye* menggunakan kitosan dalam bentuk mikrokapsul, dengan mengamati perubahan konsentrasi sebagai fungsi waktu pada beberapa suhu teruji yaitu 40, 50, dan 60 °C. Mikrokapsul kitosan berasal dari bahan organik yang tersedia berlimpah dan disintesis dengan bantuan kalium persulfat sebagai penaut silang dengan menggunakan metode gelasi ionik dan metode penguapan pelarut. Karakteristik mikrokapsul dianalisis menggunakan spektroskopi *Fourier transform infrared* (FT-IR) dan *scanning electron microscopy* (SEM), sedangkan UV-Vis digunakan untuk mengamati perubahan konsentrasi zat warna. Hasil penelitian menunjukkan, mikrokapsul kitosan yang berhasil disintesis mempunyai derajat deasetilasi 53,92% dan diameter butir sekitar 1246 µm. Adsorpsi mengikuti mekanisme kemisorpsi dengan perilaku endotermik. Persamaan kinetik mengikuti persamaan Lagergren orde dua-semu dengan nilai konstanta kinetik untuk suhu yang diuji mengikuti persamaan Arrhenius.

Kata kunci: khemisorpsi; kitosan; Lagergren; mikrokapsul; orde dua semu; taut silang

1. Pendahuluan

Methyl orange ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) merupakan zat warna azo bermuatan negatif yang banyak digunakan sebagai zat pewarna pada industri tekstil dan kertas, sedangkan di laboratorium digunakan sebagai indikator titrasi. Penggunaan zat warna tersebut mengakibatkan air limbah yang dihasilkan menjadi berwarna pekat walaupun dengan konsentrasi yang rendah, sehingga berdampak merusak estetika lingkungan. Selain itu zat warna sintesis pada umumnya bersifat toksik dan karsinogenik serta sulit terdegradasi tetapi lebih mudah dihilangkan dengan cara adsorpsi (Sye dkk., 2008). Menurut Ikhsan dkk. (2013), *methyl orange* memiliki kromofor gugus azo yang mengandung gugus sulfonate dan berikatan dengan gugus aromatik. Gugus-gugus reaktif tersebut mudah lepas, sehingga *methyl orange* menjadi sangat reaktif terhadap adsorben.

Kitosan ($C_6H_{11}NO_4$)_n lazimnya disintesis dari reaksi deasetilasi kitin yang banyak terdapat dalam binatang bercangkang dan

tersedia melimpah (Sugita dkk., 2009). Penggunaan kitosan sebagai biosorben selain ramah lingkungan juga mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi dibanding karbon teraktivasi (Banu dkk., 2006, Sye dkk., 2008) sedangkan menurut Oktarina dkk. (2017) kitosan memiliki karakteristik fisika kimia, stabilitas kimia, reaktif, sifat *chelation* yang tinggi, dan selektif terhadap polutan. Kitosan memiliki gugus amino $-NH_2$ dan gugus hidroksil $-OH$ yang terikat, sehingga mempunyai reaktivitas yang tinggi dan dapat berperan sebagai pengganti karena sifatnya yang polielektrolit kation. Dalam suasana asam, gugus amino akan terprotonasi menjadi NH_3^+ sehingga dapat mengadsorpsi zat warna ionik bermuatan negatif seperti *methyl orange* (Sugita dkk., 2009). Kitosan merupakan adsorben yang baik terhadap senyawa organik tetapi memiliki kelemahan karena mempunyai daya apung yang tinggi (Sedyadi dkk., 2016) dan kurang stabil dalam asam dan basa (Madjid dkk., 2018). Kitosan sebagai penjerap (adsorben) masih dapat ditingkatkan daya jerapnya dengan

modifikasi secara kimia melalui proses ikatan taut silang antar rantai dan pembentukan mikrokapsul melalui proses mikroenkapsulasi. Proses taut silang memerlukan senyawa yang mempunyai lebih dari satu gugus fungsi misalnya denakol EX841, glutaralaldehida, epiklorohidrin, persulfat, tripolifosfat (Sugita dkk., 2009). Pembentukan ikatan silang pada kitosan dapat meningkatkan karakteristik kitosan seperti kelarutan dalam air, atau pelarut organik dan akan memperbesar kekuatan mekanik partikel yang terbentuk. Menurut Dinata dkk. (2013) ikatan silang asam sulfat pada kitosan dapat meningkatkan reaktivitas gugus fungsinya. Hasil penelitian terhadap zat warna *yellow* IRK menunjukkan banyaknya zat warna yang teradsorpsi oleh kitosan *bead* sebesar 7,1001 mg/g sedangkan yang teradsorpsi oleh kitosan *bead* terikat silang asam sulfat (0,1; 0,5 dan 0,9M) masing-masing sebesar 12,7547; 13,2660; dan 12,9487 mg/g). Kondisi ini sesuai dengan hasil penelitian Nugroho dkk. (2014), yang menunjukkan bahwa komposisi terbaik diperoleh pada adsorpsi *Remazol Red* menggunakan membran kitosan-PVA terikat silang asam sulfat 0,5M. Hasil penelitian Khofifah (2018) menunjukkan kondisi optimum adsorpsi zat warna *Procion Red* MX 8B menggunakan adsorben kitosan taut silang epiklorohidrin terjadi pH 3, waktu kontak 40 menit dan konsentrasi awal 500 ppm untuk setiap 50 mg adsorben dengan kapasitas adsorpsi sebesar $18,78 \times 10^{-4}$ mol/g adsorben. Dalam penelitian ini digunakan kalium persulfat (KPS) yang mempunyai struktur kimia $K_2S_2O_8$. Menurut Mehrdad (2014) KPS dapat digunakan sebagai penghubung silang pada sintesis adsorben berbentuk hidrogel. Reaksi

ionik *crosslinking* berperan dalam pembentukan partikel kitosan karena gugus amino pada kitosan berikatan silang dengan gugus amino kitosan lain yang terhubung oleh ion sulfat SO_4^{2-} . Ion persulfat $S_2O_8^{2-}$ dalam campuran akan terdisosiasi secara termal menjadi ion sulfat radikal $SO_4^{\cdot -}$ dan menyerang ikatan C-O-C pada kitosan rantai panjang sehingga terjadi depolimerisasi. Ion radikal akan mentransfer radikal ke karbon C dengan menjerap gugus H dari ikatannya. Keberadaan ion radikal pada karbon C mengakibatkan ikatan C-O-C antar monomer kitosan terputus dan radikal $SO_4^{\cdot -}$ terbentuk menjadi ion bisulfat HSO_4^- . Penjerapan gugus H mengakibatkan ikatan C-O-C terputus membentuk dua ikatan polimer rantai pendek yang masing-masing ujungnya berikatan dengan ion radikal dan gugus karbonil. Deaktivasi ion radikal akan berlangsung apabila ion radikal bebas atau pun polimer rantai pendek radikal bertumbukan dengan gugus karbonil dari kitosan yang sebelumnya terputus. Kitosan yang telah terdepolimerisasi tersebut memiliki rantai molekul yang lebih pendek dibandingkan kitosan komersil.

Pembentukan kitosan menjadi mikrokapsul dilakukan dengan metode penguapan pelarut menggunakan bahan penyalut *carboxy methyl cellulosa* (CMC). Modifikasi kitosan menjadi mikrokapsul kitosan diharapkan mampu mencegah perubahan warna dan bau serta dapat menjaga stabilitas dalam jangka waktu yang lama. Hasil penelitian Kusumaningsih dkk. (2012) menunjukkan teknik ikatan taut silang dan mikroenkapsulasi dapat meningkatkan kemampuan kitosan dalam mengadsorpsi ion logam berat Cu(II). Arrossy dkk. (2019) telah melakukan sintesis mikrokapsul kitosan

taut silang KPS menggunakan penyalut CMC yang digunakan sebagai adsorben zat warna *methyl orange* dan diperoleh hasil terjadi peningkatan daya jerap sebesar 32,87% terhadap kitosan tanpa modifikasi dan efektif menyerap dalam waktu lama.

Proses adsorpsi terjadi ketika permukaan padatan dipaparkan pada molekul adsorbat (zat yang dijerap). Adsorbat akan membentur permukaan padatan, sehingga sebagian akan menempel di permukaan padatan sedangkan yang lain terpantul kembali sebagai akibat perlakuan kimia dan fisika. Pada awalnya laju adsorpsi cukup besar dan akan menurun karena permukaan yang terisi adsorben semakin banyak. Berdasarkan gaya yang terlibat, adsorpsi dibedakan menjadi dua yaitu adsorpsi secara fisika dan kimia. Adsorpsi fisika (fisorpsi) melibatkan gaya Van Der Waals yang lemah antara adsorben dan adsorbat. Adsorpsi secara kimia (kemisorpsi) melibatkan pertukaran atau pemakaian bersama elektron antara molekul adsorbat dan permukaan adsorben (Syauqiah dkk., 2011). Pada suatu proses adsorpsi akan sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain berat adsorben, pH larutan, suhu, waktu kontak, dan ukuran molekul adsorben (Wiyarsi, 2009), oleh karena itu perlu ditinjau aspek kinetika adsorpsinya.

Kinetika adsorpsi memiliki peranan penting dalam menentukan laju adsorpsi serta evaluasi karakteristik atau kinerja adsorben terkait dengan efektivitas dan efisiensi adsorpsi terutama dalam rehabilitasi lingkungan. Dalam penelitian ini, dikaji tingkat laju adsorpsi yang terjadi pada mikrokapsul kitosan taut silang KPS terhadap zat warna *methyl orange*. Penentuan orde dan konstanta laju adsorpsi didasarkan pada

kapasitas adsorpsi suatu adsorben. Beberapa model dapat digunakan untuk menjelaskan mekanisme adsorpsi. Model persamaan yang digunakan dalam kajian ini adalah persamaan Lagergren orde satu-semu (*pseudo-first order*) dan orde dua-semu (*pseudo-second order*). Kinetika adsorpsi zat warna *methylene blue* (Abechi dkk., 2011), dan adsorpsi zat warna *reactive red* dan *direct blue* menggunakan karbon aktif (Sari dkk., 2017), semuanya mengikuti model persamaan Lagergren orde dua-semu. Parameter umum yang dipakai untuk mempelajari kinetika adsorpsi adalah harga tetapan laju adsorpsi (k) yang merupakan salah satu faktor yang terkait dengan kelayakan suatu bahan sebagai adsorben (Sekewael, 2016). Hasil kajian kinetika adsorpsi zat warna *procion red* MX 8B menggunakan kitosan makropori tersambung silang epichlorohydrin yang dilakukan oleh Laras (2018) mengikuti model kinetika Ho, *pseudo-orde* dua, dengan konstanta laju adsorpsi $27,09 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ menit}^{-1}$. Adsorpsi ion logam Cd (II) menggunakan kitosan *bead* dan kitosan silika *bead* mengikuti model kinetika adsorpsi orde dua-semu dengan konstanta laju adsorpsi masing-masing sebesar 10801,447 dan 3625,625 $\text{g}/(\text{mol} \cdot \text{min})$ (Rifa, 2013). Kadir dkk. (2011) melakukan studi adsorpsi fenol dari asap cair tempurung kelapa hibrida pada arang aktif, yang dievaluasi pada suhu 30 sampai dengan 70 °C. Energi aktivasi yang diperoleh menunjukkan bahwa adsorpsi berlangsung secara khemisorpsi dengan kapasitas adsorpsi setimbang pada permukaan *multilayer* sekitar 9,6617 mg/g .

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini, mencakup kitosan, *methyl orange*, asam asetat p.a., dibeli dari CV. Chemix Pratama Yogyakarta. Kalium persulfat (KPS) p.a. (Merck) dibeli dari CV. General Labora Yogyakarta. Selain itu, NaOH, metanol, *carboxy methyl cellulose* (CMC), Tween 80, parafin, etanol, n-heksan, HCl, dan akuades dibeli dari CV. Progo Mulyo Yogyakarta.

2.2 Cara Penelitian

Sintesis mikrokapsul kitosan taut silang mengacu pada penelitian Arrossy dkk. (2019). Kitosan gel dibuat dengan metode gelasi ionik. Sintesis mikrokapsul dilakukan menggunakan metode penguapan pelarut dengan formula mikrokapsul glikuidone (Febriyenti dkk., 2013).

2.2.1 Sintesis kitosan gel taut silang KPS

Kitosan sebanyak 4 g dilarutkan dalam 200 mL asam asetat 2% (b/b). Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu kamar sehingga semua kitosan terlarut dan homogen. Larutan kitosan ditetaskan perlahan ke dalam *gelation medium* yang terdiri atas campuran 20% (b/b) NaOH, 30% (b/b) metanol dan 50% (b/b) akuades. Butiran kitosan yang terbentuk dibiarkan dalam media tersebut selama 24 jam, selanjutnya dicuci dengan aquades. Kitosan gel ditaut silang dengan menambahkan 200 mL KPS 2% dan didiamkan selama 12 jam pada suhu ruang. Kitosan gel yang terbentuk disaring dan dicuci menggunakan akuades.

2.2.2 Mikroenkapsulasi kitosan

Bahan penyalut *Carboxy Methyl Cellulose* (CMC) sebanyak 2 g dilarutkan dalam 100 mL

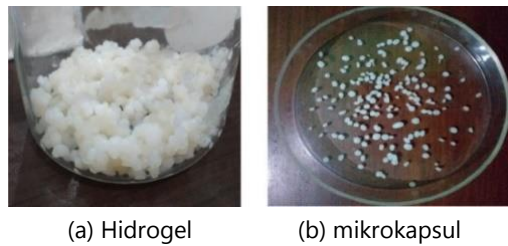
aseton. Kitosan gel dimasukkan ke dalam larutan CMC dan media pendispersi yaitu 60 mL parafin cair yang mengandung 1,2 mL tween 80. Larutan diaduk dalam *homogenizer* dengan kecepatan 700 rpm selama 6 jam dan seluruh aseton menguap. Mikrokapsul yang terbentuk didekantasi dengan menambahkan n-heksan sebanyak 50 mL, disaring dan dikeringkan dengan oven bersuhu 60 °C selama 30 menit. Mikrokapsul dianalisis karakteristik dan morfologi permukaannya menggunakan spektroskopi *Fourier Transformation Infra Red* (FT-IR) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

2.2.3 Percobaan Kinetika

Uji kinetika adsorpsi dilakukan terhadap 100 mL zat warna *methyl orange* dengan konsentrasi 10 ppm, menggunakan 0,1 g mikrokapsul dengan waktu kontak yang divariasi yaitu 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, dan 120 menit pada suhu 40, 50, dan 60 °C. Konsentrasi larutan *methyl orange* dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

3. Hasil dan Pembahasan

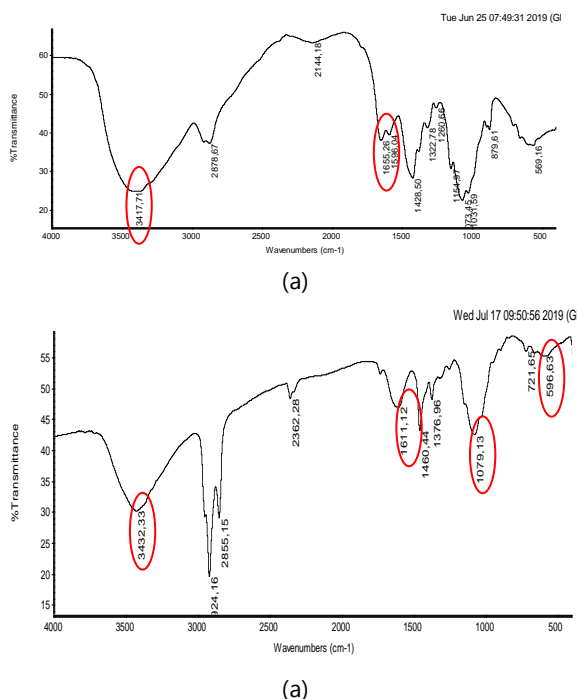
Pada penelitian ini digunakan bahan baku kitosan berbentuk serbuk putih kekuningan, tidak berbau, dengan kadar air 10,02% dan kadar abu 6,41%. Gel kitosan yang dihasilkan berbentuk butiran-butiran yang berukuran besar, berwarna putih, memiliki struktur yang lunak dan mudah rusak (Gambar 1a). Mikrokapsul kitosan yang diperoleh berukuran kecil, berwarna putih agak kekuningan, memiliki struktur yang lebih kuat dan keras dari sebelumnya (Gambar 1b).



Gambar 1. Bentuk kitosan termodifikasi

3.1 Analisis Gugus Fungsi

Analisis gugus fungsi dimaksudkan untuk mengetahui nilai derajat deasetilasi (DD) dan memastikan terjadinya ikatan silang pada kitosan. Derajat deasetilasi ditentukan dengan metode *base line* menggunakan spektroskopi FT-IR pada daerah frekuensi $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Gambar 2). Gambar 2a menunjukkan hasil penyusutan gugus fungsi butiran kitosan. Gugus $-\text{OH}$ dan $-\text{NH}_2$ masing-masing terletak pada angka gelombang 3417 dan 1596 cm^{-1} dan diperoleh nilai DD $47,52\%$. Nilai ini masih di bawah standar mutu kitosan komersil.



Gambar 2. Spektrum FTIR: (a) Kitosan dan (b) Mikrokapsul kitosan taut silang

Hasil identifikasi gugus fungsi mikrokapsul kitosan taut silang ditunjukkan pada Gambar 2b. Gambar 2a dan b menunjukkan terjadi pergeseran gugus $-\text{OH}$ dan $-\text{NH}_2$ ke arah yang lebih tinggi.

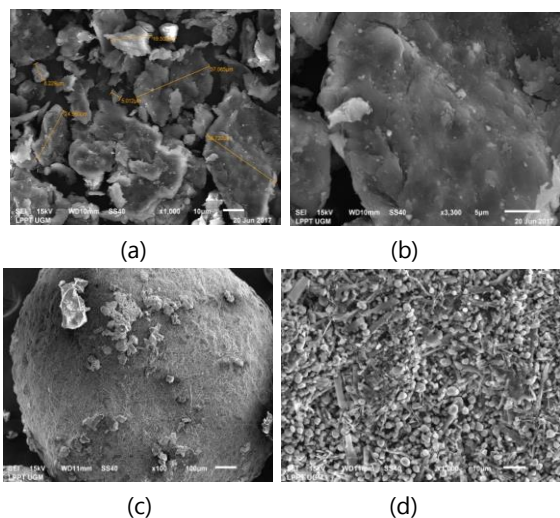
Angka gelombang mikrokapsul kitosan taut silang masing-masing terletak pada $3432,33$ dan $1611,12\text{ cm}^{-1}$. Pada angka gelombang tersebut diperoleh nilai DD $53,92\%$ atau terjadi peningkatan sebesar $6,58\%$ dibanding kitosan dalam bentuk butiran, akan tetapi masih belum memenuhi standar mutu kitosan komersil. Gugus $-\text{CH}_2$ ditunjukkan pada puncak serapan $2924,16\text{ cm}^{-1}$. Analisis gugus fungsi juga dilakukan untuk memastikan adanya gugus sulfat yang terikat pada kitosan gel. Spektra FTIR pada Gambar 2b mengidentifikasi hadirnya gugus fungsi $\text{S}=\text{O}$ dan $\text{S}-\text{O}$ masing-masing pada angka gelombang $596,63$ dan $1079,13\text{ cm}^{-1}$. Hal ini menunjukkan telah terjadi taut silang dengan kalium persulfat. Peningkatan derajat deasetilasi dikarenakan adanya pemutusan rantai polimer menjadi monomer-monomer sebagai akibat terjadinya interaksi dengan anion sulfat pada proses gelasi ionik, sehingga berpengaruh terhadap sifat fisika-kimia kitosan yaitu ketahanan dan daya jerapnya.

3.2 Morfologi Permukaan

Perbedaan bentuk kitosan akan berpengaruh terhadap ukuran butir dan luas permukaannya. Karakterisasi morfologi permukaan kitosan dan mikrokapsul kitosan taut silang dianalisis menggunakan SEM (Gambar 3).

Gambar 3a dan b menyajikan hasil foto SEM butiran kitosan dengan perbesaran $1000\times$ dan $3300\times$. Terlihat bahwa ukuran butiran kitosan tidak seragam yaitu pada

kisaran 5,012 -37,065 μm Hasil foto SEM mikrokapsul ditunjukkan pada Gambar 3c dan d. Pada perbesaran 100x terlihat permukaan mikrokapsul kitosan tersambung silang KPS cukup halus dengan diameter butiran sekitar 1246 μm . Perubahan bentuk kitosan menjadi mikrokapsul kitosan taut silang diikuti pengecilan ukuran butiran. Semakin kecil ukuran kitosan, maka luas permukaannya semakin besar dan proses adsorpsi menjadi lebih baik. Pada perbesaran 1000x, memperlihatkan permukaan mikrokapsul tertaut silang yaitu adanya butiran-butiran yang menempel. Hal ini menunjukkan bahwa penyalut CMC telah menempel dan menyalut mikrokapsul kitosan. Lapisan penyalut terlihat rata dan halus.



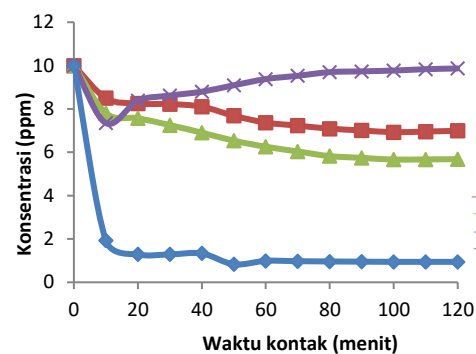
Gambar 3. Hasil foto SEM: kitosan dengan perbesaran (a) 1000x dan (b) 3300x serta mikrokapsul kitosan taut silang dengan perbesaran (c) 100x dan (d) 1000x

3.3 Daya Jerap

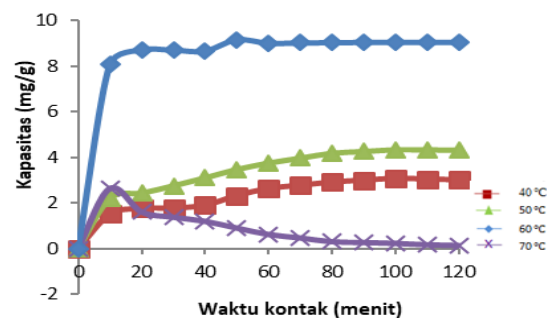
Kemampuan mikrokapsul dalam mengadsorpsi dapat diketahui dengan mengukur konsentrasi *methyl orange* sebagai fungsi waktu menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Gambar 4). Efek

waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi *methyl orange* oleh mikrokapsul kitosan ditunjukkan pada Gambar 5. Pengamatan dilakukan pada suhu adsorpsi 40, 50, 60 dan 70 $^{\circ}\text{C}$ dengan konsentrasi mula-mula larutan *methyl orange* 10 ppm.

Pada suhu 40, 50 dan 60 $^{\circ}\text{C}$ terlihat bahwa konsentrasi *methyl orange* semakin berkurang dengan bertambahnya waktu kontak.



Gambar 4. Hubungan waktu kontak dengan konsentrasi



Gambar 5. Hubungan waktu kontak dengan kapasitas adsorpsi

Pada waktu 10 menit penurunan konsentrasi berlangsung cepat dan selanjutnya semakin melambat hingga mencapai kesetimbangan. Oleh karena itu kondisi relatif baik adalah waktu 10 menit dengan kapasitas adsorpsi pada masing-masing suhu berturut-turut 1,5 mg/g, 2,20 mg/g dan 8,07 mg/g. Pada

suhu 60 °C penyerapan berlangsung lebih cepat dibanding suhu yang lain. Pengamatan secara visual terlihat bahwa pada suhu 60 °C larutan zat warna *methyl orange* segera berubah dari kuning jingga menjadi bening. Gambar 5 menunjukkan bahwa kenaikan suhu juga meningkatkan kapasitas adsorpsi. Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi berlangsung secara endotermis. Pemanasan akan mengaktifkan adsorben karena pori-pori adsorben akan lebih terbuka sebagai akibat kenaikan suhu, sehingga terjadi peningkatan daya jerap. Di samping itu suhu yang tinggi menyebabkan energi kinetik dan gerak partikel kitosan semakin besar. Menurut Zakaria, (2011) semakin tinggi suhu maka konstanta laju adsorpsi akan semakin besar karena pada suhu yang lebih tinggi terjadi pengaktifan sisi aktif permukaan adsorben dan peningkatan energi kinetik. Kapasitas maksimum pada suhu 40, 50 dan 60 °C tersebut dicapai setelah waktu kontak 90 menit dengan kapasitas adsorpsi masing-masing 2,99 mg/g, 4,26 mg/g dan 9,06 mg/g. Kemampuan mikrokapsul kitosan sebagai adsorben dapat ditingkatkan dengan menggunakan kitosan yang memenuhi syarat standar mutu komersial yaitu $\geq 70\%$ dan pengaturan pH larutan.

Penyerapan pada suhu 70 °C, menunjukkan bahwa mula-mula terjadi peningkatan kapasitas adsorpsi dengan cepat. Pada waktu 10 menit, daya jerap sebesar 2,65 mg/g, tetapi kemudian terus menurun hingga 0,13 mg/g pada waktu

120 menit dan larutan terlihat menjadi berwarna lagi. Hal ini menandakan bahwa akibat pemanasan pada suhu tinggi dan waktu yang lama dimungkinkan terjadi pemutusan ikatan pada mikrokapsul kitosan sehingga kitosan menjadi rusak dan *methyl orange* yang sudah terjerap akan terlepas lagi. Oleh karena itu, analisis data kinetika selanjutnya dilakukan pada suhu adsorpsi 40, 50 dan 60 °C.

3.4 Kinetika Adsorpsi

Data hubungan konsentrasi adsorbat terhadap waktu pada berbagai suhu dianalisis untuk menentukan parameter kinetika dengan pendekatan persamaan Lagergren orde satu-semu dan orde dua-semu.

3.4.1 Persamaan orde satu semu

Model kinetika pada Persamaan (1) biasa digunakan pada adsorpsi padat-cair (Abechi dkk., 2011).

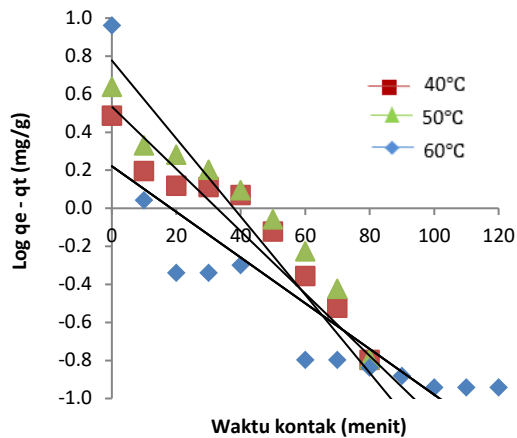
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Hasil integrasi dan linierisasi dari Persamaan (1) disajikan dalam Persamaan (2) dan (3).

$$\ln \frac{q_e}{q_e - q_t} = k_1 t \quad (2)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Dari data yang diperoleh (Gambar 4 dan 5), dibuat grafik hubungan antara t terhadap $\log (q_e - q_t)$ untuk model kinetika adsorpsi Lagergren orde satu-semu (Persamaan 3). Hasil pengolahan data ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Penjerapan mengikuti model kinetika orde satu-semu

3.4.2 Persamaan orde dua-semu

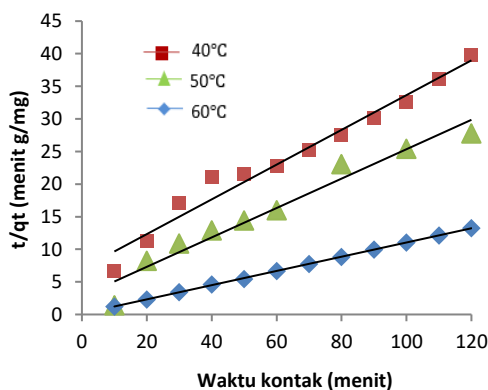
Model kinetika orde dua-semu digunakan dengan asumsi adsorpsi yang terjadi merupakan adsorpsi kimia, yaitu zat warna membentuk ikatan kovalen koordinasi (kompleks) dengan adsorben (Ho dkk., 2000).

Hasil integrasi dari Persamaan (4) disajikan dalam Persamaan (5) dan (6).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

Nilai q_e dan k_2 diperoleh dari kemiringan dan intersep grafik hubungan t terhadap $\frac{t}{qt}$ pada Gambar 7.



Gambar 7. Penjerapan mengikuti model kinetika orde dua-semu

Test validasi terhadap model, yaitu dengan menentukan nilai R^2 dan nilai SSE, % yang ditentukan dengan Persamaan (7).

$$SSE(\%) = \sqrt{\sum \frac{[(q_e)_{data} - (q_e)_{hitung}]^2}{N}} \quad (7)$$

Berdasarkan Gambar 6 dan 7 diperoleh hasil nilai q_e , k , R^2 , dan % SSE untuk persamaan kinetika adsorpsi Lagergren orde satu-semu dan orde dua-semu. Hasil perhitungan selengkapnya disajikan pada Tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Parameter kinetika model orde satu-semu

| T (°C) | Persamaan Orde Satu-Semu | | | | |
|-----------|--------------------------|------------------|--------------------|---------|-------------------|
| | $q_{e_{data}}$ | $q_{e_{hitung}}$ | k_1 (1/menit) | R_1^2 | %SSE ₁ |
| 40 | 2,99 | 3,49 | 0,038 | 0,94 | 0,134 |
| 50 | 4,26 | 5,99 | 0,047 | 0,94 | 0,623 |
| 60 | 9,06 | 1,65 | 0,027 | 0,74 | 2,840 |

Tabel 1. Parameter kinetika model orde dua-semu

| T (°C) | Persamaan Orde Satu-Semu | | | | |
|-----------|--------------------------|------------------|--------------------|---------|-------------------|
| | $q_{e_{data}}$ | $q_{e_{hitung}}$ | k_1 (1/menit) | R_1^2 | %SSE ₁ |
| 40 | 2,99 | 3,75 | 0,010 | 0,97 | 0,258 |
| 50 | 4,26 | 4,43 | 0,018 | 0,98 | 0,036 |
| 60 | 9,06 | 9,16 | 0,089 | 0,99 | 0,002 |

Dengan membandingkan hasil pengolahan data (Tabel 1 dan Tabel 2) maka model kinetika adsorpsi yang sesuai untuk adsorpsi zat warna *methyl orange* oleh mikrokapsul kitosan tertaut silang KPS mengikuti model Lagergren orde dua-semu. Hal ini didasarkan bahwa nilai R^2 untuk orde dua semu lebih besar dari pada orde satu semu dengan nilai %SSE yang lebih kecil. Nilai R^2 pada 40, 50 dan 60 °C masing-masing sebesar 97, 98 dan 99% sedangkan %SSE masing-masing sebesar 0,258, 0,036 dan 0,002. Hal ini sesuai dengan hasil penelusuran pustaka yang menunjukkan

bahwa model kinetika adsorpsi zat warna menggunakan kitosan sebagai adsorben, pada umumnya mengikuti model kinetika adsorpsi orde dua-semu (Annadurai, 2008; Fransina dkk., 2008; Kellner-Rogers dkk., 2018; Morais dkk., 2008; Sedyadi dkk., 2016; Tanasale, 2014). Dengan demikian, adsorpsi zat warna *methyl orange* oleh mikrokapsul kitosan merupakan adsorpsi kimia (kemisorpsi). Gugus $-NH_2$ pada kitosan dalam suasana asam akan terprotonasi menjadi $-NH_3^+$ dan berperan sebagai asam Lewis yang dapat berinteraksi dengan zat warna anionik melalui pembentukan ikatan kovalen koordinasi (kompleks) dengan adsorben. Zat warna anionik merupakan senyawa azo yang sebagian besar mengandung gugus sulfonat seperti *methyl orange*.

Nilai k merupakan parameter kinetika adsorpsi yang menunjukkan cepat atau lambatnya suatu proses adsorpsi berlangsung. Nilai k semakin tinggi maka semakin cepat proses adsorpsi berlangsung. Nilai q_e merupakan parameter kinetika adsorpsi yang menunjukkan kapasitas adsorpsi maksimum adsorben. Semakin tinggi nilai q_e maka semakin tinggi kapasitas adsorpsi maksimumnya. Gambar 4 dan 5 serta Tabel 2 menunjukkan bahwa suhu optimum mikrokapsul kitosan taut silang KPS yaitu pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ dengan nilai q_e sebesar $9,06\text{ mg/g}$ dan $k = 0,089\text{ (g/mg.menit)}$. Kapasitas adsorpsi tersebut lebih tinggi dibanding adsorpsi zat warna tartrazina yang dilakukan Tanasale dkk. (2014), yaitu sebesar $4,22\text{ mg/g}$.

3.4.2 Energi aktivasi

Perbedaan lain antara kemisorpsi dan fisorpsi adalah bahwa fisorpsi tidak

melibatkan energi aktivasi, sehingga pada suhu rendah laju adsorpsinya tinggi. Sedangkan pada kemisorpsi laju adsorpsi rendah dan tergantung suhu. Hanya molekul-molekul yang memiliki energi kinetika lebih besar dari energi aktivasi yang dapat membentuk kompleks dengan molekul yang lain. Energi aktivasi didekati dengan menggunakan persamaan Arrhenius (Persamaan (8)).

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (8)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Nilai E_a diperoleh menggunakan Persamaan (9) dan data dari Tabel 2. Hasil perhitungan disajikan pada Tabel 3.

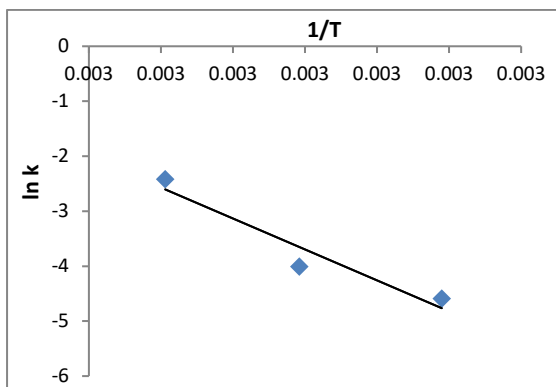
Tabel 3. Parameter energi aktivasi

| T (K) | k_2 (g/mg.menit) | 1/T | $\ln k_2$ |
|-------|-----------------------|--------|-----------|
| 313 | 0,0101 | 0,0032 | -4,5905 |
| 323 | 0,0181 | 0,0031 | -4,0097 |
| 333 | 0,0890 | 0,0030 | -2,4196 |

Selanjutnya dibuat grafik hubungan $1/T$ terhadap $\ln k$, dan diperoleh persamaan garis lurus $\ln k = 29,97 - 10854/T$ dengan dengan kesalahan rerata = 6,46% (Gambar 8). Dari Gambar 8 diperoleh nilai $A = 1,037 \times 10^{13}\text{ (g/mg.min)}$ dan $E_a = 90,25\text{ kJ/mol}$, sehingga didapatkan persamaan konstante laju adsorpsi sebagai fungsi suhu $k = 1,037 \times 10^{13} \cdot \exp(-10854/T)\text{ g/(mg.menit)}$ dengan T dalam Kelvin.

Ditinjau dari nilai E_a , adsorpsi *methyl orange* menggunakan mikrokapsul kitosan taut silang KPS termasuk mekanisme kemisorpsi karena berada pada rentang 40-800 kJ/mol dan hal ini sesuai dengan hasil telaah menggunakan pendekatan persamaan Lagergren (Persamaan 4). Nilai E_a yang

diperoleh lebih tinggi dibanding penggunaan komposit kitosan-alumunium oksida (Ma dkk., 2011). Nilai E_a yang tinggi disebabkan mikrokapsul kitosan mempunyai dinding pelapis dari polimer yang menghalangi pelepasan kitosan tertaut silang. Keberadaan lapisan penyalut CMC menambah tahanan permukaan dan proses adsorpsi menjadi terhambat.



Gambar 8. Hubungan $1/T$ terhadap $\ln k$

4. Kesimpulan

Mikrokapsul kitosan taut silang kalium persulfat dengan derajat deasetilasi 53,92% dan diameter butir 1246 μm dapat menyerap zat warna *methyl orange* dengan kapasitas jerap maksimum sebesar 9,06 mg/g pada waktu 90 menit dan suhu adsorpsi 60 $^{\circ}\text{C}$. Model kinetika yang sesuai mengikuti model Lagergren orde dua-semu dengan nilai konstanta laju reaksi sebagai fungsi suhu $k = 1,0371 \times 10^{13} \cdot \exp(-10854/T)$ g/(mg.menit) dengan T dalam Kelvin dan termasuk dalam mekanisme kemisorpsi serta bersifat endotermis.

Daftar Notasi

A = faktor pra eksponensial (g/mg.min)
 E_a = Energi aktivasi, KJ/mol

K = konstanta laju reaksi, g/(mg. menit).
 k_1 = konstanta laju adsorpsi orde satu semu, menit⁻¹
 k_2 = konstanta laju adsorpsi orde dua semu, g/(mg.menit).
 q_e = jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi pada saat kesetimbangan, (mg/g)
 q_t = jumlah *methyl orange* yang teradsorpsi pada waktu tertentu (mg/g)
 R = konstanta gas, KJ/(mol.K)
 R^2 = koefisien korelasi, R
 SSE = The Sum Of Error Squares, %
 T = suhu, K
 t = waktu (menit)

Daftar Pustaka

- Abechi E.S., Gimba C.E., Uzianu A., and Kagbu J.A., 2011, Kinetics of Adsorption of Methylene Blue onto Activated Carbon Prepared from Palm Kernel Shell, Archives of Applied Science Research, Department of Chemistry, Ahmadu Bello University, Zaria, Kaduna State, Nigeria
- Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee, J.F., 2008, Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, J. Hazard. Mater., 152, 337-346
- Arrossy, F.K.P, Mustika, R.D, dan Sulistyawati E., 2019, Sintesis mikrokapsul kitosan tersambung silang $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sebagai adsorben zat warna methyl orange. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Kejuangan, Yogyakarta
- Banu, L., Agneista M, Grazina, Z.T., 2006, Sorption Kinetic of Zinc and Nickel Ions on Chitosan and Activated Carbon, The

- Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle VI-Food Technology
- Dinata, M., Mahatmanti, W., dan Miswadi, S.S., 2013, Kitosan bead sulfat sebagai penurun kadar zat warna yellow IRK, Indonesian Journal of Chemical Science, 2 (1), 61-65
- Febriyenti, Ben, E.S, dan Prima, T., 2013, Formulasi Mikrokapsul Glikuidon Menggunakan Penyalut Etil Selulosa Dengan Metode Emulsifikasi Penguapan Pelarut. Padang: Fakultas Farmasi Universitas Andalas
- Fransina, E.G. dan Tanasale, M.F.J.D.P., 2008, Studi kinetika adsorpsi biru metilena pada kitin dan kitosan, J. Sains MIPA, 13 (3), 171-176
- Ho, Y.S., Mc Kay, G, Wase, D.A.J, dan Foster, C.F., 2000, Study of the sorption of divalent metal ions onto peat, Adsorpt. Sci. Technol., 18, 639-650
- Ikhsan, J., Widjajanti, E, dan Sunarto, 2013, Pengaruh tawas hasil sintesis dari limbah kaleng minuman terhadap kinetika adsorpsi methyl orange oleh kapas dan serat kain, Prosiding Seminar Nasional Kimia UNY 2013
- Kellner-Rogers, J.S., Taylor, J.K., Masud. A.M., Aich, N., Pinto. A.H, 2018, Kinetic and Thermodynamic Study of Methylene Blue Adsorption onto Chitosan: Insights about Metachromasy Occurrence on Wastewater Remediation, Ithaca College Department of Chemistry, Center for Natural Sciences, New York
- Kadir, S., Darmadji, P., Hidayat, C., dan Supriyadi, 2011, Keseimbangan Adsorpsi Fenol dari Asap Cair Tempurung Kelapa Hibrida pada Arang Aktif, AGRITECH, 31 (1)
- Kusumaningsih, T, Pranoto, Handayani, D.S, dan Astuti, D.E.K., 2012, Mikroenkapsulasi kitosan tersambung silang dan uji adsorpsivitas zat warna remazol yellow FG 6, ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia, 9 (2), 58-71
- Laras, K. C 2018, Modifikasi Kitosan Makropori Tersambung Silang Epichlorohydrin sebagai Adsorben Zat Warna Procion Red MX 8B, Universitas Sebelas Maret, Surakarta
- Ma, Z., Di, N., Zhang, F., Gu, P., Liu, S., and Liu, P., 2011, Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of Zn^{2+} onto chitosan-aluminium oxide composite material, International Journal of Chemistry. 3 (1), 18-23
- Madjid, A.D.R., Nitsae, M., Sabarudin, A., 2018, Perbandingan butiran kitosan dengan pengikat silang epiklorohidrin (ECH) dan glutaraldehid (GLA) karakterisasi dan kemampuan adsorpsi timbal (Pb), ALCHEMI Journal of Chemistry, 6 (1), 29-37
- Mehrdad, G., Yauheni, V., and Hryniuk, 2014, Preparation of hydrogel via cross-linking of partially hydrolysed polyacrylamide with potassium persulfate at moderate temperatures, Der Chemica Sinica, 5 (5), 19-26
- Morais, W.A., de Almeida, A.L.P., Pereira, M.R., Fonseca, J.L.C., 2008, Equilibrium and kinetic analysis of methyl orange sorption on chitosan spheres, Carbohydrat. Res., 343, 2489-2493
- Nugroho, D., Susatyo, E.B., dan Prasetya, A.T., 2014, Sintesis membran kitosan-PVA terikat silang untuk menurunkan kadar zat warna remazol red, Indonesian Journal of Chemical Science, 3 (1)

- Oktarina, E., Adrianto, R., Setiawati, I., 2017. Imobilisasi bakteri pada kitosan-alginat dan kitin-alginat, *Majalah Teknologi Agro Industri (TEGI)*, 9(2), 1-8
- Rifa, A.M., dan Sari, E.C., 2013, Determination of adsorption rate constant of Cd(II) Metal ion on chitosan bead and chitosan- silica bead, *UNESA Journal of Chemistry*, 2 (1): 94-99
- Sari, R. A., Firdaus, M. L., dan Elvia, R., 2017, Penentuan kesetimbangan termodinamika dan kinetika adsorpsi arang tempurung kelapa sawit pada zat warna reactive red dan direct blue, *Journal Aloprop*, 1(1), 10-17
- Sedyadi, E. dan Huda, K., 2016. Kajian Adsorpsi remazol yellow FG oleh montmorillonit-kitosan, *Integrated Lab Journal*, ISSN 2339-0905
- Sekewael, R.K., 2016, Extraction and characterization of chitosan from windu shrimp shell (*Penaeus monodon*) and depolymerization chitosan process with hydrogen peroxide based on heating temperature variations, *Ind. J. Chem. Res.* 3 (2), 314-315
- Sugita, P., Wukirsari, Ahmad, T.S., dan Wahyono, D., 2009, *Kitosan Sumber Biomaterial Masa Depan*, IPB Pres, Bogor.
- Syauqiah, I, Amalia, M, dan Kartini, H.A., 2011, Analisis variasi waktu dan kecepatan pengadukan pada proses adsorpsi limbah logam berat dengan arang aktif, *Info Teknik*, 12 (1)
- Sye W.F., Lu L.C., Tai J.W., 2008, Application of chitosan beads and porous crab shell powder, combined with solid-phase microextraction for detection and the removal of colour from textile waste water, *Carbohydrate Polym.*, 72, 550-556
- Tanasale, M.F.J.D.P., H. Tehubijuluw, dan Sekewael, S.J., 2014, Aplikasi kitosan berderajat deasetilasi tinggi sebagai adsorbent zat warna tartrazina, *Seminar Nasional Basic Science VI F-MIPA UNPATT*
- Wiyarsi dan Erfan, 2009, Pengaruh Konsentrasi kitosan dari cangkang udang terhadap efisiensi penjerapan logam, *Universitas Sebelas Maret, Surakarta*
- Zakaria, A., 2011, Adsorpsi Cu (II) Menggunakan Zeolit Sintesis dari Abu Terbang Batu Bara, *Sekolah Pascasarjana, Institut Pertanian Bogor*.
-